



PATENTSCHRIFT 128189

Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 5 Absatz 1 des Änderungsgesetzes zum Patentgesetz

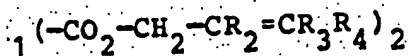
In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

1) 128 189 (44) 02.11.77 Int. Cl.² 2 (51) C 08 F 226/02
1) WP C 08 f / 195 738 (22) 12.11.76

-
- 71) Akademie der Wissenschaften der DDR, Berlin, DL
72) Ballschuh, Detlef, Dr. Dipl.-Chem.; Jaeger, Werner, Dr. Dipl.-Chem.; Hahn, Mathias, Dipl.-Chem.; Wandrey, Christine, Dipl.-Chem.; Reinisch, Gerhard, Prof. Dr. Dipl.-Chem.; Völkel, Hans-Georg, Dipl.-Ing.; Bollmann, Waltraud, Dipl.-Ing.; Lorenz, Werner, Dipl.-Ing.; Jentsch, Erwin, Dipl.-Ing., DL
73) siehe (72)
74) Akademie der Wissenschaften der DDR, Institut für Polymeren-chemie, Patentbüro, 153 Teltow-Seehof, Kantstraße 55
-

- 54) Verfahren zur Herstellung von hochmolekularen, wasserlöslichen Polyammoniumverbindungen
-

57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von hochmolekularen, wasserlöslichen Polyammoniumverbindungen, die als Konduktivharz für den Einsatz als elektrisch leitfähige Papiere Anwendung finden. Bisher bekannte Copolymerisate hatten den Nachteil, daß Komplikationen beim Auftragen dieser Harze und bei der Weiterverarbeitung der bisher beschichteten Papiere auftraten. Zur Vermeidung dieser Nachteile wird jetzt die erfahrungstechnische Herstellung von Polyammoniumverbindungen aus 1,4-ethylenungesättigten Dimethylammoniumverbindungen und Comonomeren der allgemeinen Formel



durch radikalische Copolymerisation beschrieben.

- 7- 128 189

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung verzweigter und/oder anteilig vernetzter, hochmolekularer, wasserlöslicher Polymerer aus diäthylenungesättigten Ammoniummonomeren mit vernetzend wirkenden Cokomponenten. Vertreter dieser Verbindungsklasse beanspruchen Interesse als Flockungsmittel, Schlammkonditionierungsmittel, Antistatika, elektrisch leitfähige Papierbeschichtungen usw.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Es ist allgemein bekannt, daß die Anwendungseigenschaften wasserlöslicher, synthetischer Polymerer aus diäthylenungesättigten Ammoniummonomeren bei Einsatz als Flockungsmittel, Schlammkonditionierungsmittel, Antistatika, elek-

trisch leitfähige Papierbeschichtungen und dergleichen mit steigendem Molekulargewicht verbessert werden.

Es ist auch allgemein bekannt, daß das resultierende Molekulargewicht der Polymeren, die durch radikalische Polymerisation in Wasser hergestellt werden, vom Reinheitsgrad der eingesetzten Monomeren sowie der Auswirkung anderer Spurenverunreinigungen, wie Metallionen, abhängig ist. Weitere Faktoren, die das Molekulargewicht der Polymeren beeinflussen, sind das Initiatorsystem, die Initiatorkonzentration, die Geschwindigkeit, mit welcher sich der Initiator bei verschiedenen Temperaturen zersetzt, die Monomerkonzentration u. a. m..

An wasserlösliche, synthetische Polymere, die zur Herstellung von elektrisch leitfähigen Papierbeschichtungen eingesetzt werden, werden zusätzliche Anforderungen gestellt. Sie müssen u. a. eine hinreichende Leitfähigkeit über weite Bereiche der relativen Luftfeuchte aufweisen und sollen außerdem nur eine geringe Penetration in das Basispapier aufweisen und das beschichtete Basispapier durch einen Barriereffekt vor dem Eindringen von Lösungsmitteln bei der anschließenden Beschichtung mit der photoleitfähigen Schicht schützen. Dieses Eigenschaftsbild läßt sich erreichen, wenn man zur Lösung des Ausgangsmonomeren in Wasser höherfunktionelle, vernetzende, lösliche Comonomere in solchen Mengen hinzufügt, daß nach erfolgter Polymerisation ein verzweigtes und/oder anteilig vernetztes, wasserlösliches Polymeres erhalten wird. Dabei wird, wie allgemein bekannt ist, auch das Molekulargewicht der Polymeren im Vergleich zur Polymerisation ohne Zusatz von höherfunktionellen, vernetzenden, löslichen Comonomeren erhöht.

Derartige Copolymerisate aus diäthylenungesättigten Dialkylammoniumsalzen, z. B. Dimethyldiallylammoniumchlorid (im folgenden als DMDAAC abgekürzt) mit Methylenbisacryl-

amid und Tetraallylammoniumchlorid als lösliche, vernetzende Comonomere nennt die US-PS 3 544 318 bzw. mit Triallylaminhydrochlorid, Tetraallylammoniumchlorid und Methylendisacrylamid als lösliche, vernetzende Comonomere die FR-PS 1 494 438. Die genannten Copolymerisate werden nach bekannten Polymerisationsverfahren hergestellt, wie z. B. in der US-PS 3 472 740 offenbart wird, wonach eine wäßrige Ammoniumperoxidisulfatlösung als Initiator kontinuierlich zu einer wäßrigen Lösung von DMDAAC und dem Comonomeren bei 80 °C zudosiert wird.

Verwendet man jedoch die bisher bekannten und vorstehend genannten Copolymerisate aus diäthylenungesättigten Ammoniummonomeren und löslichen, höherfunktionellen, vernetzenden Comonomeren zur Herstellung elektrisch leitfähiger Papierbeschichtungen, so weisen diese Polymeren nicht die verarbeitungstechnischen Eigenschaften auf, die eine komplikationslose Beschichtung mit der Papierstreichmasse sowie Weiterverarbeitung der beschichteten Papiere gestatten. Zum einen sind hohe Auftragsgewichte bei der Beschichtung bei der Herstellung der elektrisch leitfähigen Papiere notwendig, bedingt durch die Fließeigenschaften der Beschichtungsmasse. Weiterhin weisen die so erhaltenen elektrisch leitfähigen Papiere eine nachteilige Klebrigkeit auf, was zu Verklebungen von Papierrollen, Ablagerungen und Papierrissen bei der Weiterverarbeitung führt.

Ziel der Erfindung

Es ist das Ziel der Erfindung, verzweigte und/oder anteilig vernetzte, wasserlösliche Polyammoniumverbindungen durch Copolymerisation von diäthylenungesättigten Dialkylammoniummonomeren, vorzugsweise DMDAAC, mit höherfunktionellen, vernetzenden Comonomeren herzustellen, die über die bekannten Copolymerisate hinaus Produkte darstellen, die vor allem bei der Herstellung von elektrisch leitfähigen

nigen Papieren verarbeitungstechnisch günstigere Eigenschaften aufweisen, das heißt eine komplikationslose Beschichtung mit der Papierstreichmasse sowie eine komplikationslose Weiterverarbeitung der so gewonnenen elektrisch leitfähigen Papiere gewährleisten.

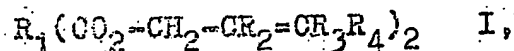
Wesen der Erfindung

Aufgabenstellung

Es ist Aufgabe der Erfindung, ein Verfahren zur Herstellung hochmolekularer, wasserlöslicher Polyammoniumverbindungen durch Copolymerisation mit neuen comonomeren Verbindungen zu entwickeln.

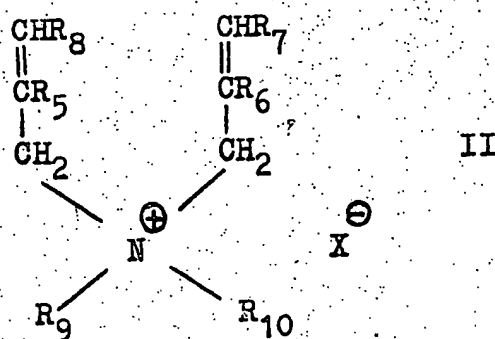
Merkmale der Erfindung

Es wurde gefunden, daß wasserlösliche, hochmolekulare, verzweigte und/oder anteilig vernetzte Copolymerisate aus diäthylenungesättigten Dialkylammoniumsalzen, vorzugsweise DMAAC, auch dann entstehen, wenn zur Copolymerisation in Wasser als höherfunktionelle, vernetzende Comonomere nur mäßig bis sehr wenig in Wasser lösliche Verbindungen ohne weitere Zusatzstoffe eingesetzt werden. Als mehrfach äthylenungesättigte, vernetzende Comonomere können Verbindungen der allgemeinen Formel I



in der R_1 ein divalentes Radikal $-(CH_2)_x-$ oder ein divalentes Radikal $-(CH=CH)_y-$ oder ein divalentes Radikal $-(O-CH_2-CH_2)_z-O-$ oder einen divalenten Arylenrest, z. B. einen substituierten oder unsubstituierten Phenylenrest, oder einen divalenten, substituierten oder unsubstituierten Cycloalkylenrest bedeutet; x , y und z sind ganze Zahlen, dabei ist x gleich 0 bis 20, y gleich 1 bis 4 und z gleich 0 bis 5. R_2 , R_3 und R_4 bedeuten Wasserstoff oder

Alkylreste mit 1 bis 6 C-Atomen oder Cycloalkylreste mit 5 bis 6 C-Atomen oder Arylreste mit 6 bis 9 C-Atomen. Als diäthylenungesättigte Dialkylammoniumverbindung werden hauptsächlich Verbindungen der allgemeinen Formel II



eingesetzt, in der R_5 , R_6 , R_7 und R_8 jeweils Wasserstoff oder einen Alkylrest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen und R_9 und R_{10} jeweils einen Alkylrest mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen oder einen Arylrest oder einen Benzylrest und X^- ein Halogenid, Nitrat, Hydroxid, HSO_4^- oder H_2PO_4^- bedeuten.

Bei der radikalischen Copolymerisation der vorstehend genannten diäthylenungesättigten Dialkylammoniumverbindungen II mit 0,01 bis 5 Mol% eines oder mehrerer der mehrfach äthylenungesättigten vernetzenden Comonomeren I pro Mol Monomeres II werden hochmolekulare, wasserlösliche, verzweigte und/oder anteilig vernetzte Copolymere erhalten, die in hervorragender Weise zur Herstellung elektrisch leitfähiger Papierbeschichtungen geeignet sind. Es sind nur geringe Auftragsgewichte der Streichmasse erforderlich, um elektrisch leitfähige Papiere herzustellen, die über weite Bereiche der relativen Luftfeuchte eine hinreichende Leitfähigkeit aufweisen. Die beschichteten, elektrisch leitfähigen Papiere weisen keine Klebrigkeit mehr auf, so daß eine komplikationslose Weiterverarbeitung dieser Papiere möglich ist.

Als Initiatoren der radikalischen Copolymerisation der Verbindungen I und II können solche Verbindungen eingesetzt

werden, die bei erhöhter Temperatur freie Radikale bilden, wie z. B. Peroxide. Als geeignet haben sich z. B. Peroxidisulfate erwiesen.

Erfindungsgemäß werden die verzweigten und/oder anteilig vernetzten, hochmolekularen, wasserlöslichen Copolymerisate aus den Verbindungen I und II nach einer bevorzugten Ausführungsform hergestellt, indem man eine wäßrige Lösung des Monomeren II herstellt, die etwa 10 bis 80 Gew.% Monomeres enthält, den Vernetzer I in einer Menge von 0,01 bis 5,0 Mol% pro Mol Monomeres II und ein Chelatisierungsmittel in einer Menge von 1 bis 500 ppm hinzufügt, die Temperatur der Monomerlösung auf etwa 50 °C bis 100 °C einstellt, Sauerstoff aus der Lösung und dem Gasraum durch Spülen mit einem inerten Gas entfernt und danach über dem System einen Inertgasmantel hält, Initiator kontinuierlich im Verlaufe von etwa 30 bis 500 Minuten in einer Menge von $1 \cdot 10^{-7}$ bis $5 \cdot 10^{-2}$ Mol je Mol Monomeres zusetzt und die Reaktionsmischung bis zum vollständigen Reaktionsablauf bei 80 °C bis 115 °C hält.

Die Erfindung soll durch folgende Ausführungsbeispiele erläutert werden:

Beispiel 1

In einem Reaktionsbehälter, der mit einem mechanischen Rührer, Inertgasspülrohr, Thermometer und Rückflußkühler ausgestattet ist, werden 50 g einer 50gew.%igen wäßrigen DMDAAC-Lösung vorgelegt. Zu dieser Lösung fügt man 10 mg (200 ppm) Dinatriumdihydrogenäthylendiamintetraacetat-2-hydrat sowie 152 mg (0,5 Mol%) Maleinsäurediallylester hinzu. Die Lösung wird auf 85 °C erwärmt und mit Stickstoff gespült. Anschließend wird die Initiatorlösung, 764 mg Ammoniumperoxidisulfat in 10 ml Wasser, im Verlaufe von 100 Minuten unter Inertgas kontinuierlich zur Lösung dosiert. Nach beendeter Initiatorzugabe wird die inzwischen hochviskose Copolymerlösung noch eine Stunde bei etwa 100 °C

gehalten. Zur Isolierung des Copolymeren kann die Copolymerlösung mit Wasser verdünnt und dann das Copolymere durch Eingießen der wäßrigen Lösung in einen Nichtlöser, wie z. B. Aceton, ausgefällt und isoliert werden. Das in quantitativer Ausbeute anfallende, weiße, etwas hygroskopische, lösliche Copolymere hat bei Messung in 1 n Natriumchlorid-Lösung bei 30 °C eine Grenzviskosität, die rund 100 % höher ist als bei gleichartiger Polymerisation der DMDAAC-Lösung ohne Zusatz von Maleinsäurediallylester.

Die so erhaltene wäßrige Copolymerlösung kann direkt für die Herstellung von Streichmassen zur Papierbeschichtung bei der Herstellung von elektrisch leitfähigen Papieren eingesetzt werden. Zur Herstellung von elektrisch leitfähigen Papieren, die über weite Bereiche der relativen Luftfeuchte eine hinreichende Leitfähigkeit aufweisen, sind dabei nur geringe Auftragsgewichte der Streichmasse erforderlich. Die beschichteten, elektrisch leitfähigen Papiere weisen keine Klebrigkeit mehr auf, so daß eine komplikationslose Weiterverarbeitung dieser Papiere möglich ist.

Beispiel 2

50 g einer 50gew.%igen wäßrigen DMDAAC-Lösung und 91 mg (0,3 Mol%) Fumarsäurediallylester werden entsprechend Beispiel 1 copolymerisiert. Die Polymerisolierung erfolgt wie in Beispiel 1 angegeben. Das in quantitativer Ausbeute anfallende, weiße, etwas hygroskopische, lösliche Copolymere hat bei Messung in 1 n Natriumchlorid-Lösung bei 30 °C eine Grenzviskosität, die rund 100 % höher ist als bei gleichartiger Polymerisation der DMDAAC-Lösung ohne Zusatz von Fumarsäurediallylester.

Die so erhaltene wäßrige Copolymerlösung kann direkt für die Herstellung von Streichmassen zur Papierbeschichtung bei der Herstellung von elektrisch leitfähigen Papieren eingesetzt werden. Zur Herstellung von elektrisch leitfähigen Papieren, die über weite Bereiche der relativen

Luftfeuchte eine hinreichende Leitfähigkeit aufweisen, sind dabei nur geringe Auftragsgewichte der Streichmasse erforderlich. Die beschichteten, elektrisch leitfähigen Papiere weisen keine Klebrigkeit mehr auf, so daß eine komplikationslose Weiterverarbeitung dieser Papiere möglich ist.

Beispiel 3

50 g einer 50gew.%igen wässrigen DMDAAC-Lösung und 339 mg (0,6 Mol%) Diäthylenglykylcarbonat werden entsprechend Beispiel 1 copolymerisiert. Die Polymerisolierung kann ebenfalls wie in Beispiel 1 erfolgen. Das in quantitativer Ausbeute anfallende, weiße, etwas hygroskopische, lösliche Copolymere hat bei Messung in 1 n Natriumchlorid-Lösung bei 30 °C eine Grenzviskosität, die rund 100 % höher ist als bei gleichartiger Polymerisation der DMDAAC-Lösung ohne Zusatz von Diäthylenglykolbisallylcarbonat. Die so erhaltene wässrige Copolymerlösung kann direkt für die Herstellung von Streichmassen zur Papierbeschichtung bei der Herstellung von elektrisch leitfähigen Papieren eingesetzt werden. Zur Herstellung von elektrisch leitfähigen Papieren, die über weite Bereiche der relativen Luftfeuchte eine hinreichende Leitfähigkeit aufweisen, sind dabei nur geringe Auftragsgewichte der Streichmasse erforderlich. Die beschichteten, elektrisch leitfähigen Papiere weisen keine Klebrigkeit mehr auf, so daß eine komplikationslose Weiterverarbeitung dieser Papiere möglich ist.

Beispiel 4

In einem 40 l Reaktionsbehälter, der mit einem mechanischen Rührer, Inertgasapfrohr, Thermometer, Rückflußkühler und einer Heizung ausgestattet ist, werden 24,0 kg einer 50gew.%igen wässrigen DMDAAC-Lösung vorgelegt. Zu dieser Lösung fügt man 4,52 g (200 ppm) Dinatriumdihydro-

genäthylendiamintetraacetat-2-hydrat sowie 72,8 g (0,5 Mol%) Maleinsäurediallylester hinzu. Die Lösung wird auf 85 °C erhitzt und mit Stickstoff gespült. Anschließend wird die Initiatorlösung von 322 g Ammoniumperoxidisulfat in 2,0 l Wasser gleichmäßig im Verlaufe von 100 Minuten unter Inertgas zur Lösung der Monomeren hinzugesetzt. Nach beendeter Initiatorzugabe wird die inzwischen hochviskose Copolymerlösung noch eine Stunde bei etwa 100 °C gehalten. Die so erhaltene wäßrige Copolymerlösung kann direkt für die Herstellung von Streichmassen zur Papierbeschichtung bei der Herstellung von elektrisch leitfähigen Papieren eingesetzt werden. Zur Herstellung von elektrisch leitfähigen Papieren, die über weite Bereiche der relativen Luftfeuchte eine hinreichende Leitfähigkeit aufweisen, sind dabei nur geringe Auftragsgewichte der Streichmasse erforderlich. Die beschichteten, elektrisch leitfähigen Papiere weisen keine Klebrigkeit mehr auf, so daß eine komplikationslose Weiterverarbeitung dieser Papiere möglich ist.

Beispiel 5

50 g einer 50gew.%igen wäßrigen DMDAAC-Lösung und 363 mg Terephthalsäurediallylester (0,8 Mol%) werden entsprechend Beispiel 1 copolymerisiert. Die Isolierung des Copolymeren erfolgt ebenfalls wie in Beispiel 1 beschrieben. Für das in quantitativer Ausbeute anfallende, weiße, etwas hygroskopische Copolymere wurde in 1 n Natriumchlorid-Lösung bei 30 °C eine Grenzviskosität bestimmt, die ca. 100 % höher liegt als die Grenzviskosität des unter gleichen Bedingungen erhaltenen Homopolymeren. Die so erhaltene wäßrige Copolymerlösung kann direkt für die Herstellung von Streichmassen zur Papierbeschichtung bei der Herstellung von elektrisch leitfähigen Papieren eingesetzt werden. Zur Herstellung von elektrisch leitfähigen Papieren, die über weite Bereiche der relativen Luftfeuchte eine

hinreichende Leitfähigkeit aufweisen, sind dabei nur geringe Auftragsgewichte der Streichmasse erforderlich. Die beschichteten, elektrisch leitfähigen Papiere weisen keine Klebrigkeit mehr auf, so daß eine komplikationslose Weiterverarbeitung dieser Papiere möglich ist.

Beispiel 6

50 g einer 50gew.-%igen DMDAAC-Lösung werden in einer Polymerisationsapparatur entsprechend Beispiel 1 mit 371 mg Cyclohexyldicarbonsäurediallylester (0,8 Mol%) copolymerisiert. Für das durch Eingießen der wäßrigen Copolymerenlösung in Aceton in fast quantitativer Ausbeute erhaltene weiße, kaum hygroskopische, wasserlösliche Copolymere wird in 1 n Natriumchlorid-Lösung bei 30 °C eine Grenzviskosität gemessen, die etwa 100 % höher ist als die Grenzviskosität des unter gleichen Bedingungen ohne Zusatz des Comonomeren erhaltenen Polymerisates des DMDAAC. Die so erhaltene wäßrige Copolymerlösung kann direkt für die Herstellung von Streichmassen zur Papierbeschichtung bei der Herstellung von elektrisch leitfähigen Papieren eingesetzt werden. Zur Herstellung von elektrisch leitfähigen Papieren, die über weite Bereiche der relativen Luftfeuchte eine hinreichende Leitfähigkeit aufweisen, sind dabei nur geringe Auftragsgewichte der Streichmasse erforderlich. Die beschichteten, elektrisch leitfähigen Papiere weisen keine Klebrigkeit mehr auf, so daß eine komplikationslose Weiterverarbeitung dieser Papiere möglich ist.

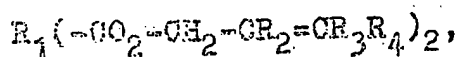
Beispiel 7

50 g einer 50gew.-%igen DMDAAC-Lösung werden mit 143 mg Malonsäurediallylester (0,5 Mol%) entsprechend Beispiel 1 copolymerisiert. Für das isolierte weiße, wenig hygroskopische, wasserlösliche Copolymerisat wurde in 1 n Natriumchlorid-Lösung bei 30 °C eine Grenzviskosität bestimmt, die etwa 100 % höher liegt als die Grenzviskosität

des unter gleichen Bedingungen erhaltenen Homopolymeren. Die so erhaltene wäßrige Copolymerlösung kann direkt für die Herstellung von Streichmassen zur Papierbeschichtung bei der Herstellung von elektrisch leitfähigen Papieren eingesetzt werden. Zur Herstellung von elektrisch leitfähigen Papieren, die über weite Bereiche der relativen Luftfeuchte eine hinreichende Leitfähigkeit aufweisen, sind dabei nur geringe Auftragsgewichte der Streichmasse erforderlich. Die beschichteten, elektrisch leitfähigen Papiere weisen keine Klebrigkeit mehr auf, so daß eine komplikationslose Weiterverarbeitung dieser Papiere möglich ist.

Erfindungsanspruch

1. Verfahren zur Herstellung von hochmolekularen, wasserlöslichen Polyammoniumverbindungen aus wasserlöslichen diäthylenungesättigten Dialkylammoniumverbindungen, Comonomeren und einem Initiator, gekennzeichnet dadurch, daß 0,01 bis 5 Mol%, bezogen auf die monomere Dialkylammoniumverbindung, mindestens eines höherfunktionellen, vernetzenden Comonomeren der allgemeinen Formel



in der R_1 ein divalentes Radikal $-(CH_2)_x-$ oder ein divalentes Radikal $-(CH=CH)_y-$ oder ein divalentes Radikal $-(O-CH_2-CH_2)_z-O-$ oder einen divalenten Arylenrest, z. B. einen substituierten oder unsubstituierten Phenylenrest, oder einen divalenten, substituierten oder unsubstituierten Cycloalkylenrest; x , y und z ganze Zahlen, und zwar x gleich 0 bis 20, y gleich 1 bis 4 und z gleich 0 bis 5 und R_2 , R_3 und R_4 Wasserstoff oder Alkylreste mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen oder Cycloalkylreste mit 5 bis 6 Kohlenstoffatomen oder Arylreste mit 6 bis 9 Kohlenstoffatomen bedeuten, zu der 10- bis 80gew.%igen diäthylenungesättigten Dialkylammoniumverbindung zugesetzt und in Gegenwart des Initiators in inerter Atmosphäre bei Temperaturen zwischen 50 °C und 100 °C, copolymerisiert wird.

2. Verfahren nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß die erhaltenen Copolymerlösungen zur Herstellung von Streichmassen für die Herstellung von elektrisch leitfähigen Papieren verwendet werden.

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.